UEBER

HYDRATE DES SCHWEFELSAUREN ZINKS UND SCHWEFELSAUREN MAGNESIUMS,

UND UEBER DIE

MÜLLER-ERZBACH'SCHE METHODE, DIE SPANNKRAFT DES WASSERDAMPFES IN WASSERHALTIGEN SALZEN ZU BESTIMMEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

C. RICHARD SCHULZE.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1887.

UEBER

HYDRATE DES SCHWEFELSAUREN ZINKS UND SCHWEFELSAUREN MAGNESIUMS,

UND UEBER DIE

MÜLLER-ERZBACH'SCHE METHODE, DIE SPANNKRAFT DES WASSERDAMPFES IN WASSERHALTIGEN SALZEN ZU BESTIMMEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

C. RICHARD SCHULZE.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0076

Bereits im Jahre 1824 fand Haidinger[1]), dass, wenn sich Krystalle des schwefelsauren Magnesiums und schwefelsauren Zinks aus concentrirten Lösungen bei höherer Temperatur ausscheiden, dieselben sich von den gewöhnlichen Krystallen des Bittersalzes und Zinkvitriols nicht blos durch ihre geringere Löslichkeit, sondern auch durch ihre Form unterscheiden. Es theilte diese Beobachtungen E. Mitscherlich mit, der die Versuche wiederholte und zu denselben Resultaten gelangte. Letzterer fand ausserdem, dass, wenn man durchsichtige Krystalle beider Salze in Oel oder im Glaskolben erwärmt, dieselben bei 42° R. infolge einer Umlagerung der Molecüle undurchsichtig werden und sich in ein Aggregat kleiner Krystalle eines anderen Systems verwandeln.[2]) Da hierbei ein Wasserverlust nicht stattfindet, so schliesst Mitscherlich auf die Existenz zweier Modificationen beider Salze, von denen die eine bei Temperaturen über 42° R. nicht bestehen kann. Krystallisiren sie dagegen aus einer Lösung bei höherer Temperatur, so zeigen sie bei einem Wassergehalt von sechs Molecülen eine andere Form als die des gewöhnlichen siebenfach gewässerten Salzes. So sagt er hinsichtlich des Bittersalzes[3]): „Dampft man eine Auflösung bis zur Krystallhaut ein und lässt sie an einem warmen Orte krystallisiren, so enthalten die Krystalle, deren Form von der vorigen (nämlich mit sieben Molecülen Wasser) verschieden ist, nur sechs Atome Wasser.“ Und betreffs des schwefelsauren Zinks gibt er an, dass bei einer Temperatur über 30° sich Krystalle von der Zusammen-

1) Haidinger, Pogg. Ann. 6. p. 191. 1826.
2) Haidinger, l. c. p. 192.
3) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie 2. 1. Abth. p. 151. 1843.

setzung $\dot{Z}n\ddot{S} + 6\ddot{H}$ bilden, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist.[1])

Loewel stellte die von Mitscherlich nachgewiesenen Salze nach einer anderen Methode dar.[2]) Bittersalzlösungen, die in 100 Theilen Wasser 250—300 Theile Salz enthielten, wurden in Glasröhren gebracht, welche, nachdem durch Kochen der Lösung die Luft aus ihnen ausgetrieben war, zugeschmolzen wurden. Beim Erkalten bildeten sich, wenn die Temperatur noch etwas höher als die Zimmertemperatur war (ca. 30° C.), Krystalle mit 6 Molecülen Wasser; bei niedrigerer Temperatur schieden sich Krystalle des siebenfach gewässerten Salzes aus und zuweilen in einer Form, die mit der des gewöhnlichen Bittersalzes nicht identisch war. Loewel nennt dieses Salz, um es von der gewöhnlichen Form, die er mit $7H_2Oa$ bezeichnet, zu unterscheiden, das Salz $7H_2Ob$. Da er die erhaltenen Modificationen des Magnesiumsulfats aber nur oberflächlich nach ihrem Aussehen und allgemeinem Verhalten bespricht und nur noch ihren Wassergehalt angibt, unternahm es C. Marignac, grössere Krystalle dieser Modificationen darzustellen, um ihre Form möglichst genau bestimmen zu können.[3]) Das sechsfach gewässerte Salz erhielt er entweder in längeren Prismen oder tafelförmigen Krystallen, beide dem monoklinen System angehörend, die siebenfach gewässerte Modification, Loewel's $7H_2Ob$, bildete hexagonale Tafeln oder Rhomboëder. Da aber die Krystalle an der Luft sehr bald opak wurden und immerhin ziemlich klein waren, gestatteten sie nur approximative Messungen.

Später wies Lecoq de Boisbaudran die Existenz einer tetragonalen, sechsfach gewässerten Modification des Magnesiumsulfats nach[4]), die, allerdings ziemlich schwer, dadurch zu erhalten ist, dass man in eine sehr concentrirte Bittersalzlösung tetragonale Krystalle des schwefelsauren Kupfernickeloxydes oder schwefelsauren Kupferzinkoxydes einträgt.

---

1) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie **2.** 2. Abth. p. 145. 1843.

2) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3.) **43.** p. 405. 1855.

3) C. Marignac, Ann. des Mines (5.) **12.** p. 50. 1857.

4) Lecoq de Boisbaudran, Ann. de chim. et de phys. (4.) **18.** p. 260. 1869.

Bei seinen Untersuchungen der Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und der dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen wurde Herr E. Wiedemann bei einer Temperatur von 93° auf eine Modification des Magnesiumsulfats mit $6H_2O$ geführt[1]), die sich von der bei Temperaturen zwischen 50 und 60° dargestellten durch eine grössere Dichte unterscheidet. Da es Herrn E. Wiedemann bei seiner Versuchsanordnung nicht möglich war, grössere Quantitäten seines Salzes darzustellen, veranlasste er mich zur Anstellung diesbezüglicher Versuche, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die Vermuthung, dass die eigenthümlichen molecularen Umlagerungen beim Erwärmen wasserhaltiger Salze auf deren Dampfspannung nicht ohne Einfluss sein würden, veranlasste Herrn G. Wiedemann, die Dampfspannung solcher Salze zu bestimmen.[2]) Er bediente sich dazu eines Apparates, der demjenigen ähnlich war, mit welchem Wüllner die Dampfspannung von Salzlösungen untersucht hatte.[3]) Ganz besonders ist auf die mustergiltige Methode aufmerksam zu machen, nach welcher die Füllung der Barometerröhren bewerkstelligt wurde. Wenn sich G. Wiedemann und nach ihm andere Forscher, wie Debray und A. Naumann, zur Bestimmung von Dampfspannungen der sogenannten barometrischen Methode bedienten, so geschah das gewiss nicht ohne guten Grund. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass diese Methode mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Denn wenn auch die Wiedemann'sche Methode der Füllung von Barometerröhren einwurfsfrei ist, so erfordert ihre Ausführung doch grosse Vorsicht und Geschicklichkeit. Ferner ist es nicht leicht, die Temperatur eines Wasserbades so constant zu erhalten, wie es für Dampfspannungsbestimmungen erforderlich ist, namentlich wenn man von niederen Temperaturen zu höheren ansteigt.

Diese Schwierigkeiten und die damit verbundenen Unsicherheiten der barometrischen Methode glaubt nun Herr

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**. p. 561. 1882.
2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 474. 1874.
3) Wüllner, Lehrb. der Experimentalphys. **3**. p. 612.

Müller-Erzbach umgehen und auf anderem Wege eine genauere Kenntniss von der Dampfspannung wasserhaltiger Salze erhalten zu können.

Er veröffentlichte im Jahre 1884 eine „neue (indirecte) Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in wasserhaltigen Salzen[1])“, der er einen entschiedenen Vorzug geben zu dürfen meint gegenüber der directen barometrischen Messung, wie sie z. B. von E. Mitscherlich und G. Wiedemann angewandt worden ist. Er beobachtet die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze in Bezug auf die des reinen Wassers. Zu diesem Zwecke bläst er das geschlossene untere Ende gleich weiter und gleich langer Glasröhren zu einer Kugel aus, füllt letztere mit den zur Untersuchung bestimmten Substanzen, resp. mit destillirtem Wasser, bringt sie in einen abgeschlossenen Luftraum, dessen Dampfspannung durch concentrirte Schwefelsäure seiner Meinung nach auf Null erhalten wird, und bestimmt von Zeit zu Zeit den Gewichtsverlust der Salze, sowie den des reinen Wassers. Dabei findet er in der Gewichtsabnahme der Salze allerlei Sprünge, woraus er ganz bestimmte Schlüsse auf deren Constitution zieht.

Als ich mich im Sommer 1885 mit den Hydraten einiger Sulfate beschäftigte und unter anderem die Angabe Mulder's, dass das Magnesiumsulfat in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur in 45 Tagen 8,3 bis 9,1 Proc. Wasser und dann nichts mehr verliere[2]) auf ihre Richtigkeit hin prüfen wollte, brachte ich pulverisirtes Bittersalz in Exsiccatoren, deren Luft durch Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium trocken gehalten wurde, und bestimmte den Gewichtsverlust des Salzes nach je 24 Stunden. Abweichend von der Angabe Mulder's, fand ich, dass das schwefelsaure Magnesium in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zu sechs Molecülen Wasser verlor, entsprechend 44,62 Proc. des Gesammtgewichtes und 85,71 Proc. des Gesammtwassergehaltes. Da meine Beobachtungen mit denen von Müller-Erzbach nicht übereinstimmten, forderte mich Hr. Prof. E. Wiedemann auf, diese Versuche unter möglichst verschiedenen Versuchsbedingungen weiter zu führen.

1) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23.** p. 607. 1884.
2) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. **2.** 1. Abth. p. 459.

Um Temperaturschwankungen möglichst auszuschliessen, stellte ich die Versuche im östlichen Keller des hiesigen physikalisch-chemischen Laboratoriums an, dessen Temperatur während des Decembers 1885 täglich dreimal beobachtet wurde und nur Schwankungen zwischen 5,1 und 6,0° zeigte.

Ich begann mit Zinkvitriol. Von Kahlbaum als chemisch rein bezogener Zinkvitriol wurde mehrmals umkrystallisirt. Von demselben kamen sowohl ganze unbeschädigte Krystalle bis zu einem Gewichte von ca. 2 g, als auch zerbrochene kleine Krystalle, sowie ganz feines Pulver zur Anwendung, nachdem man sich vorher davon überzeugt hatte, dass die Substanz vollständig oder möglichst vollkommen trocken war. Letzteres geschah durch directe Wasserbestimmung, indem das Salz im Luftbade etwa eine halbe Stunde lang auf etwas über 250° erhitzt wurde. Da beim Zinksulfat bei dieser Temperatur Zersetzung eintrat, wurde dasselbe mit frisch geglühtem Bleioxyd in genügender Menge überschichtet und so lange obiger Temperatur ausgesetzt, bis nach dem Erkalten das Gewicht völlig constant blieb. — (Magnesiumsulfat konnte ohne weiteres auf 250° erhitzt werden.)

Von den ganzen Krystallen wurden solche ausgewählt, welche keine sichtbaren Einschlüsse von Mutterlauge enthielten, und mittelst feinen Löschpapieres sorgfältig getrocknet. Krystallfragmente, sowie Pulver wurden so lange zwischen Löschpapier gedrückt, bis dasselbe keine Spuren von Feuchtigkeit mehr zeigte. In der Regel enthielt das Pulver etwas weniger, als sieben Molecüle Wasser.[1])

Die zu untersuchenden Substanzen wurden auf Uhrgläsern in Schwefelsäure-Exsiccatoren gebracht. Damit die Oberfläche des Pulvers durch etwaige Erschütterung während des Wägens möglichst wenig verändert würde, breitete ich dasselbe in eine dünne Schicht aus und drückte es fest an das Uhrglas an. Da zufolge dieser Versuchsanordnung die Verwitterung ziemlich schnell vor sich ging und zuweilen schon nach drei Tagen beendet war, wurden die Wägungen zunächst stündlich vorge-

1) H. Schröder, Chem. Ber. 9. p. 196. 1875, ist der Ansicht, dass im Momente der Zertrümmerung der Krystalle eine Dissociation derselben eintrete. — Jedenfalls bewirkt die durch das Pulverisiren, resp. Zerbrechen erzeugte Wärme die Abspaltung eines Theiles des Hydratwassers.

nommen, und es zeigte hierbei das Pulver schon nach Ablauf der ersten Stunde die eingetretene Verwitterung, während unverletzte Krystalle bis sechs und mehr Stunden dem Verwitterungsprocess Widerstand leisteten. Bei letzteren ging die Verwitterung von den Ecken und Kanten aus und begann schliesslich auch auf den Flächen, und zwar an verschiedenen Stellen, sodass der Krystall fleckig wurde — wie bereits von Pape beobachtet worden[1]) —, bis er gänzlich mit einer weissen Schicht verwitterten Salzes bedeckt war.

Die Verwitterung begann allmählich, stieg bis zu einem Maximum, was meist sehr bald erreicht wurde, und nahm dann allmählich wieder ab, wie es Tab. 1 p. 9 wiedergiebt, in welcher die Gewichtsverluste verzeichnet sind, welche die Salze je in den ersten, zweiten, dritten etc. 24 Stunden erlitten.

Da, wie bereits oben angegeben, die Verwitterung insbesondere bei ganzen Krystallen von einzelnen Punkten ausgeht, die Verwitterungsfläche sich also stetig vergrössert, so muss selbstverständlich die Verwitterungsgeschwindigkeit so lange zunehmen, bis die gesammte Oberfläche der Substanz der Verwitterung unterworfen ist. Von da an nimmt die Verwitterungsgeschwindigkeit ab, da sich dem entweichenden Wasser immer grössere Schwierigkeiten darbieten.

Da diese Tabelle nicht gestattet, ein Urtheil über die Methode von Müller-Erzbach zur Bestimmung der Dampfspannung wasserhaltiger Salze zu fällen, aber auch ein sprungweises Entweichen des Krystallwassers, wie es von Müller-Erzbach beobachtet worden, nicht erkennen lässt, wurde für eine zweite Versuchsreihe die Anordnung genau so getroffen, wie sie derselbe angegeben.

Ich erkannte sofort, dass die Methode desselben an einer Fehlerquelle leide, nämlich an der Schwierigkeit, resp. Unmöglichkeit, verschiedenen Quantitäten kleiner Krystalle oder pulverförmiger Körper dieselbe Oberfläche zu geben, übereinstimmend mit der Oberfläche einer bestimmten Wassermenge. Am deutlichsten muss dies bei gröblichem Pulver und kleinen Krystallen hervortreten, da dieselben bedeutendere Kanälchen zwischen sich entstehen lassen, als es bei fein pulverisirten

1) Pape, Pogg. Ann. **124.** p. 329. 1865; **125.** p. 513. 1865.

Tabelle 1.

Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Temp. 5,5—6,0°.

1 ganzer Kryst. Gew. = 0,3847 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	3 ganze Kryst. Gew. = 0,3851 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 2,4610 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,3669 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,2333 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	Pulver Gew. = 0,1729 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden	1 ganzer Kryst. Gew. = 0,4128 g Gewichtsverlust in je 24 Stunden
0,0075 g	0,0076 g	0,1162 g	0,0251 g	0,0179 g	0,0151 g	0,0092 g
0,0124	0,0223	0,1024	0,0585	0,0542	0,0263	0,0371
0,0142	0,0255	0,0974	0,0479	0,0130	0,0142	0,0223
0,0221	0,0190	0,0917	0,0008	0,0003	0,0041	0,0219
0,0139	0,0169	0,0822	0,0007		0,0015	0,0165
0,0134	0,0162	0,0761	0,0002		0,0005	0,0121
0,0128	0,0154	0,0747	Rest:	Rest:	0,0005	0,0109
0,0119	0,0052	0,0620	1,209 Mol.	1,151 Mol.	Rest:	0,0082
0,0107	0,0059	0,0517			1,250 Mol.	0,0049
0,0036	0,0058	0,0426				0,0020
0,0036	0,0009	0,0358				0,0010
0,0042	0,0003	0,0246				0,0009
0,0042	0,0001	0,0233				0,0015
0,0028	0,0002	0,0103				0,0005
0,0028		0,0064				0,0003
		0,0015				0,0004
Rest:	Rest:	0,0010				Rest:
1,187 Mol.	1,161 Mol.	0,0002				1,182 Mol.
		Rest:				
		1,167 Mol.				

Substanzen der Fall ist. Deshalb unterwarf ich möglichst verschiedene Quantitäten in verschiedenen Aggregationszuständen der Beobachtung und wählte zu diesem Zwecke 10 cm lange Glasröhren von 5, 10 und 15 mm Weite, deren geschlossene Enden zu Kugeln von verschiedenem Volumen ausgeblasen wurden. Es wurde mit zwölf Röhren beobachtet, und zwar mit je vier von derselben Weite. Von diesen dienten drei zur Aufnahme des Salzes, die vierte wurde mit destillirtem Wasser gefüllt. In die kleinste und grösste Kugel der ersteren drei Röhren brachte ich Krystallstücke, in die mittlere Pulver. Die Art und Weise der Füllung selbst dürfte einwurfsfrei sein, insofern immer nur kleine Portionen eingebracht wurden, und man die Röhre durch Klopfen so lange erschütterte, bis die Substanz nicht mehr zusammensank, sodass nur sehr kleine Kanäle zwischen den einzelnen Krystallen entstehen konnten. Mittelst Platindrähten, die an den am offenen Ende einer jeden Röhre befindlichen Glashenkeln befestigt waren, wurden dieselben an einem eisernen Gestell aufgehängt und sämmtliche unter eine grosse Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Ein nachtheiliger Einfluss etwaiger Temperaturschwankungen auf einzelne Röhren war dadurch ausgeschlossen, und ferner wirkte stets Säure von derselben Concentration auf sämmtliche Versuchsobjecte ein, ein Umstand, der jedenfalls nicht unberücksichtigt zu lassen ist. Ich glaube, somit alle Bedingungen erfüllt zu haben, die erforderlich sind, die Zuverlässigkeit der in Frage stehenden Methode zu prüfen.

In der Zeit vom 18. Januar bis zum 19. Februar 1886 wurden die Wägungen alle 24 Stunden vorgenommen, dann in längeren Zwischenräumen (und zwar genau in einem geraden Vielfachen von 24 Stunden), wozu die Erfahrungen berechtigten. Während der Wägung wurden die Röhren durch Kappen verschlossen, und trat eine Gewichtsveränderung innerhalb dieser Zeit nicht ein.

Die Tabellen 2—4 enthalten die Resultate. — Unter *a* stehen die Gewichtsverluste bis zum Tage der nächsten Wägung; unter *b* die Gewichtsverluste berechnet auf je 24 Stunden; *c* gibt die relativen Dampfspannungen, d. h. nach Müller-Erzbach die Quotienten aus dem Gewichtsverlust des Salzes durch den des Wassers in der gleichen Zeit.

Tabelle 2.

Röhre 5 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	I. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 0,2576 g			II. Pulver Gew.: 0,6791 g			III. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 3,0482 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
19. Jan.	0,0006	0,0006	0,27	0,0007	0,0007	0,32	0,0011	0,0011	0,50	0,0022	0,0022	4,4°
20. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0005	0,0005	0,22	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023	4,2
21. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023	4,8
22. „	0,0007	0,0007	0,32	0,0007	0,0007	0,32	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022	4,5
23. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,32	0,0011	0,0011	0,48	0,0023	0,0023	4,4
24. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,25	0,0010	0,0010	0,43	0,0024	0,0024	4,3
25. „	0,0007	0,0007	0,30	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023	4,1
26. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023	4,3
27. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023	4,7
28. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,35	0,0023	0,0023	4,9
29. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0007	0,0007	0,30	0,0023	0,0023	4,9
30. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024	4,9
31. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,29	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024	4,9
1. Febr.	0,0007	0,0007	0,29	0,0007	0,0007	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024	4,8
2. „	0,0006	0,0006	0,26	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,39	0,0023	0,0023	4,8
3. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024	4,7
4. „	0,0006	0,0006	0,25	0,0006	0,0006	0,26	0,0009	0,0009	0,38	0,0024	0,0024	4,5
	Mittel: 0,265			*0,271*			*0,362*					*4,59*
5. „	0,0005	0,0005	0,24	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021	3,2
6. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021	3,1
7. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0007	0,0007	0,35	0,0020	0,0020	3,2
8. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020	3,3
9. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020	3,3
10. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020	3,2
11. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0006	0,0006	0,30	0,0008	0,0008	0,40	0,0020	0,0020	3,2
12. „	0,0006	0,0006	0,30	0,0007	0,0007	0,35	0,0011	0,0011	0,55	0,0020	0,0020	3,5
13. „	0,0006	0,0006	0,29	0,0006	0,0006	0,29	0,0011	0,0011	0,52	0,0021	0,0021	3,3
14. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0005	0,0005	0,23	0,0007	0,0007	0,32	0,0022	0,0022	3,6
15. „	0,0005	0,0005	0,24	0,0006	0,0006	0,29	0,0007	0,0007	0,33	0,0021	0,0021	3,6
16. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022	3,8
17. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0006	0,0006	0,27	0,0022	0,0022	3,8
18. „	0,0005	0,0005	0,25	0,0006	0,0006	0,30	0,0010	0,0010	0,50	0,0020	0,0020	3,8
19. „	0,0006	0,0006	0,27	0,0005	0,0005	0,23	0,0009	0,0009	0,41	0,0022	0,0022	3,9
	Mittel: 0,271			*0,286*			*0,385*					*3,45*

(Fortsetzung von Tabelle 2.)

Zeit der Wägungen 1886	I. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 0,2576 g			II. Pulver Gew.: 0,6791 g			III. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 3,0482 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
20. Febr.	0,0006	0,0006	0,27	0,0005	0,0005	0,23	0,0009	0,0009	0,41	0,0022	0,0022	4,2°
21. „	0,0005	0,0005	0,21	0,0006	0,0006	0,25	0,0008	0,0008	0,33	0,0024	0,0024	4,2
23. „	0,0010	0,0005	0,23	0,0010	0,0005	0,23	0,0014	0,0007	0,32	0,0044	0,0022	4,2
24. „	0,0005	0,0005	0,23	0,0006	0,0006	0,27	0,0008	0,0008	0,36	0,0022	0,0022	4,4
27. „	0,0015	0,0005	0,22	0,0018	0,0006	0,26	0,0025	0,00083	0,36	0,0068	0,00227	4,4
2. März	0,0016	0,0005	0,25	0,0018	0,0006	0,28	0,0023	0,00077	0,35	0,0065	0,00217	3,6
3. „	0,0006	0,0006	0,28	0,0006	0,0006	0,28	0,0008	0,0008	0,38	0,0021	0,00210	4,2
6. „	0,0016	0,00053	0,23	0,0018	0,0006	0,26	0,0024	0,0008	0,34	0,0070	0,00233	4,1
10. „	0,0016	0,0004	0,19	0,0023	0,00057	0,26	0,0031	0,00077	0,35	0,0087	0,00217	4,0
16. „	0,0032	0,00053	0,25	0,0033	0,00055	0,26	0,0046	0,00077	0,36	0,0128	0,00213	3,6
19. „	0,0015	0,0005	0,24	0,0016	0,00053	0,25	0,0021	0,0007	0,33	0,0063	0,0021	3,4
25. „	0,0032	0,00053	0,25	0,0031	0,00052	0,24	0,0045	0,00075	0,34	0,0130	0,00217	4,5
	Mittel:		*0,237*			*0,255*			*0,369*			*4,06*
1. April	0,0047	0,00069	0,29	0,0040	0,00057	0,24	0,0059	0,00084	0,35	0,0169	0,00241	6,9
8. „	0,0055	0,00079	0,28	0,0036	0,00051	0,18	0,0063	0,00090	0,32	0,0196	0,00280	7,6
13. „	0,0036	0,00072	0,26	0,0033	0,00066	0,24	0,0049	0,00098	0,34	0,0142	0,00284	7,8
22. „	0,0072	0,00080	0,27	0,0072	0,00080	0,27	0,0087	0,00097	0,33	0,0265	0,00294	8,4
30. „	0,0070	0,00087	0,24	0,0070	0,00087	0,24	0,0089	0,00111	0,30	0,0257	0,00369	9,1
9. Mai	0,0078	0,00087	0,28	0,0080	0,00089	0,29	0,0100	0,00111	0,36	0,0280	0,00311	8,9
16. „	0,0063	0,00090	0,27	0,0073	0,00102	0,32	0,0089	0,00127	0,38	0,0232	0,00331	10,2
	Mittel:		*0,270*			*0,254*			*0,340*			*8,41*
23. „	0,0065	0,00093	0,26	0,0077	0,00110	0,31	0,0091	0,00130	0,37	0,0246	0,00351	12,9
30. „	0,0080	0,00114	0,26	0,0101	0,00144	0,33	0,0120	0,00171	0,39	0,0304	0,00434	14,5
5. Juni	0,0021	0,0003	—	0,0099	0,00141	0,35	0,0112	0,00160	0,39	0,0285	0,00407	14,3
6. „	0,0017	0,0003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19. „	0,0017	0,0000	—	0,0218	0,00156	0,19	0,0254	0,00181	0,21	0,1143	0,00816	14,5
	Mittel:		—			*0,295*			*0,340*			*14,05*

Rest für Reihe I: 1,137 Mol. H_2O.

Tabelle 3.

Röhre 10 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	IV. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 2,4022 g			V. Pulver Gew.: 4,8663 g			VI. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 8,2227 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
19. Jan.	0,0032	0,0032	0,31	0,0024	0,0024	0,23	0,0036	0,0036	0,35	0,0103	0,0103	4,4°
20. „	0,0031	0,0031	0,29	0,0025	0,0025	0,24	0,0033	0,0033	0,32	0,0104	0,0104	4,2
21. „	0,0035	0,0035	0,34	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0104	0,0104	4,8
22. „	0,0030	0,0030	0,30	0,0024	0,0024	0,24	0,0035	0,0035	0,35	0,0100	0,0100	4,5
23. „	0,0029	0,0029	0,28	0,0025	0,0025	0,24	0,0036	0,0036	0,35	0,0102	0,0102	4,4
24. „	0,0031	0,0031	0,30	0,0026	0,0026	0,25	0,0034	0,0034	0,33	0,0102	0,0102	4,3
25. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0103	0,0103	4,1
26. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0034	0,0033	0,33	0,0102	0,0102	4,3
27. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0028	0,0028	0,27	0,0035	0,0035	0,34	0,0102	0,0102	4,7
28. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0026	0,0026	0,25	0,0038	0,0038	0,37	0,0102	0,0102	4,9
29. „	0,0029	0,0029	0,28	0,0026	0,0026	0,25	0,0038	0,0038	0,37	0,0102	0,0102	4,9
30. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0029	0,0029	0,28	0,0036	0,0036	0,35	0,0104	0,0104	4,9
31. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0036	0,0036	0,34	0,0105	0,0105	4,9
1. Febr.	0,0030	0,0030	0,29	0,0030	0,0030	0,29	0,0036	0,0036	0,35	0,0104	0,0104	4,8
2. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0036	0,0036	0,34	0,0105	0,0105	4,8
3. „	0,0030	0,0030	0,28	0,0030	0,0030	0,28	0,0037	0,0037	0,35	0,0105	0,0105	4,7
4. „	0,0030	0,0030	0,29	0,0030	0,0030	0,29	0,0037	0,0037	0,35	0,0104	0,0104	4,5
	Mittel:		*0,292*			*0,263*			*0,345*			*4,59*
5. „	0,0025	0,0025	0,29	0,0022	0,0022	0,25	0,0030	0,0030	0,34	0,0087	0,0087	3,2
6. „	0,0026	0,0026	0,30	0,0022	0,0022	0,25	0,0030	0,0030	0,34	0,0087	0,0087	3,1
7. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,2
8. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,3
9. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,3
10. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0030	0,0030	0,34	0,0088	0,0088	3,2
11. „	0,0025	0,0025	0,28	0,0023	0,0023	0,26	0,0031	0,0031	0,35	0,0088	0,0088	3,2
12. „	0,0022	0,0022	0,25	0,0018	0,0018	0,21	0,0029	0,0029	0,34	0,0086	0,0086	3,5
13. „	0,0028	0,0028	0,31	0,0024	0,0024	0,26	0,0027	0,0027	0,30	0,0091	0,0091	3,3
14. „	0,0028	0,0028	0,31	0,0026	0,0026	0,29	0,0033	0,0033	0,37	0,0090	0,0090	3,6
15. „	0,0027	0,0027	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0031	0,0031	0,33	0,0094	0,0094	3,6
16. „	0,0028	0,0028	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0031	0,0031	0,33	0,0095	0,0095	3,8
17. „	0,0028	0,0028	0,29	0,0025	0,0025	0,26	0,0032	0,0032	0,34	0,0095	0,0095	3,8
18. „	0,0030	0,0030	0,30	0,0026	0,0026	0,26	0,0033	0,0033	0,33	0,0100	0,0100	3,8
19. „	0,0026	0,0026	0,27	0,0024	0,0024	0,25	0,0035	0,0035	0,37	0,0095	0,0095	3,9
	Mittel:		*0,287*			*0,257*			*0,340*			*3,45*

(Fortsetzung von Tabelle 3.)

Zeit der Wägungen 1886	IV. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 2,4022 g			V. Pulver Gew.: 4,8663 g			VI. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 8,2227 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
20. Febr.	0,0026	0,00260	0,27	0,0024	0,00240	0,25	0,0035	0,00350	0,37	0,0095	0,00950	4,2°
21. „	0,0030	0,00300	0,31	0,0026	0,00260	0,27	0,0031	0,00310	0,32	0,0097	0,00970	4,2
23. „	0,0057	0,00285	0,29	0,0052	0,00260	0,26	0,0064	0,00320	0,33	0,0196	0,00980	4,2
24. „	0,0030	0,00300	0,30	0,0029	0,00290	0,29	0,0032	0,00320	0,32	0,0101	0,01010	4,4
27. „	0,0089	0,00297	0,30	0,0080	0,00267	0,27	0,0095	0,00317	0,32	0,0300	0,01000	4,4
2. März	0,0079	0,00263	0,28	0,0074	0,00247	0,26	0,0091	0,00303	0,32	0,0280	0,00933	3,6
3. „	0,0026	0,00260	0,27	0,0025	0,00250	0,26	0,0026	0,00260	0,27	0,0096	0,00960	4,2
6. „	0,0089	0,00297	0,29	0,0083	0,00273	0,27	0,0094	0,00313	0,31	0,0303	0,01010	4,1
10. „	0,0110	0,00275	0,29	0,0105	0,00262	0,27	0,0119	0,00297	0,31	0,0384	0,00960	4,0
16. „	0,0151	0,00252	0,27	0,0148	0,00247	0,27	0,0172	0,00287	0,31	0,0551	0,00918	3,6
19. „	0,0072	0,00240	0,26	0,0074	0,00247	0,27	0,0086	0,00287	0,31	0,0276	0,00920	3,4
25. „	0,0152	0,00253	0,26	0,0158	0,00263	0,27	0,0184	0,00307	0,32	0,0579	0,00965	4,5
	Mittel:		*0,282*			*0,267*			*0,317*			*4,06*
1. April	0,0204	0,00291	0,28	0,0207	0,00296	0,28	0,0294	0,00420	0,39	0,0738	0,01054	6,9
8. „	0,0228	0,00326	0,27	0,0252	0,00360	0,30	0,0293	0,00420	0,35	0,0849	0,01212	7,6
13. „	0,0181	0,00362	0,29	0,0175	0,00350	0,28	0,0217	0,00434	0,35	0,0621	0,01242	7,8
22. „	0,0341	0,00379	0,28	0,0350	0,00387	0,30	0,0413	0,00459	0,36	0,1160	0,01287	8,4
30. „	0,0334	0,00417	0,30	0,0346	0,00432	0,31	0,0400	0,00500	0,36	0,1104	0,01380	9,1
9. Mai	0,0369	0,00410	0,31	0,0366	0,00407	0,30	0,0435	0,00483	0,36	0,1202	0,01335	8,9
16. „	0,0307	0,00384	0,30	0,0295	0,00369	0,29	0,0374	0,00467	0,37	0,1018	0,01272	10,2
	Mittel:		*0,290*			*0,294*			*0,362*			*8,41*
5. Juni	0,1220	0,00610	0,34	0,1069	0,00534	0,30	0,1401	0,00705	0,39	0,3609	0,01804	14,3
19. „	0,0946	0,00676	0,34	0,0842	0,00614	0,31	0,1100	0,00786	0,40	0,2766	0,01976	14,5
3. Juli	0,0895	0,00639	0,33	0,0813	0,00581	0,30	0,1044	0,00746	0,39	0,2673	0,01909	14,3
10. Aug.	0,1977	0,00520	0,24	0,2487	0,00654	0,30	0,3336	0,00878	0,41	0,8201	0,02158	16,2
	Mittel:		*0,312*			*0,302*			*0,397*			*14,82*

Rest für Reihe IV: 1,119 Mol. H_2O.

Tabelle 4.

Röhre 15 mm Durchmesser.

Zeit der Wägungen 1886	VII. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 5,4967 g			VIII. Pulver Gew. 9,8298 g			IX. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 12,1714 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
19. Jan.	0,0074	0,0074	0,34	0,0054	0,0054	0,25	0,0077	0,0077	0,35	0,0217	0,0217	4,4°
20. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0054	0,0054	0,25	0,0077	0,0077	0,36	0,0215	0,0215	4,2
21. „	0,0075	0,0075	0,35	0,0056	0,0056	0,26	0,0079	0,0079	0,37	0,0215	0,0215	4,8
22. „	0,0070	0,0070	0,33	0,0057	0,0057	0,27	0,0080	0,0080	0,38	0,0211	0,0211	4,5
23. „	0,0072	0,0072	0,34	0,0056	0,0056	0,26	0,0077	0,0077	0,36	0,0212	0,0212	4,4
24. „	0,0073	0,0073	0,34	0,0057	0,0057	0,27	0,0076	0,0076	0,35	0,0214	0,0214	4,3
25. „	0,0070	0,0070	0,33	0,0059	0,0059	0,27	0,0077	0,0077	0,36	0,0215	0,0215	4,1
26. „	0,0071	0,0071	0,33	0,0060	0,0060	0,28	0,0078	0,0078	0,36	0,0216	0,0216	4,3
27. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0060	0,0060	0,28	0,0079	0,0079	0,36	0,0217	0,0217	4,7
28. „	0,0073	0,0073	0,33	0,0060	0,0060	0,27	0,0080	0,0080	0,37	0,0218	0,0218	4,9
29. „	0,0072	0,0072	0,33	0,0059	0,0059	0,27	0,0080	0,0080	0,37	0,0218	0,0218	4,9
30. „	0,0073	0,0073	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0080	0,0080	0,36	0,0221	0,0221	4,9
31. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0065	0,0065	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221	4,9
1. Febr.	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0082	0,0082	0,37	0,0222	0,0222	4,8
2. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221	4,8
3. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0082	0,0082	0,37	0,0222	0,0222	4,7
4. „	0,0074	0,0074	0,33	0,0064	0,0064	0,29	0,0081	0,0081	0,37	0,0221	0,0221	4,5
	Mittel:		*0,333*			*0,274*			*0,364*			*4,59*
5. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183	3,2
6. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183	3,1
7. „	0,0058	0,0058	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183	3,2
8. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183	3,3
9. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0183	0,0183	3,3
10. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0184	0,0184	3,2
11. „	0,0059	0,0059	0,32	0,0051	0,0051	0,28	0,0064	0,0064	0,35	0,0184	0,0184	3,2
12. „	0,0059	0,0059	0,31	0,0052	0,0052	0,28	0,0064	0,0064	0,34	0,0188	0,0188	3,5
13. „	0,0059	0,0059	0,31	0,0050	0,0050	0,26	0,0062	0,0062	0,33	0,0190	0,0190	3,3
14. „	0,0061	0,0061	0,32	0,0054	0,0054	0,28	0,0063	0,0063	0,33	0,0190	0,0190	3,6
15. „	0,0063	0,0063	0,31	0,0056	0,0056	0,28	0,0066	0,0066	0,33	0,0201	0,0201	3,6
16. „	0,0064	0,0064	0,31	0,0057	0,0057	0,28	0,0066	0,0066	0,32	0,0203	0,0203	3,8
17. „	0,0064	0,0064	0,32	0,0057	0,0057	0,28	0,0066	0,0066	0,33	0,0202	0,0202	3,8
18. „	0,0065	0,0065	0,31	0,0058	0,0058	0,28	0,0071	0,0071	0,35	0,0204	0,0204	3,8
19. „	0,0065	0,0065	0,31	0,0052	0,0052	0,26	0,0066	0,0066	0,33	0,0201	0,0201	3,9
	Mittel:		*0,316*			*0,277*			*0,334*			*3,45*

(Fortsetzung von Tab. 4.)

Zeit der Wägungen 1886	VII. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 5,4967 g			VIII. Pulver Gew.: 9,8298 g			IX. Kleine zerbrochene Krystalle Gew.: 12,1714 g			Wasser		Temp.
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	
20. Febr.	0,0065	0,00650	0,32	0,0052	0,00520	0,25	0,0066	0,00660	0,33	0,0201	0,02010	4,2°
23. „	0,0199	0,00663	0,32	0,0170	0,00567	0,27	0,0203	0,00677	0,33	0,0620	0,02067	4,2
24. „	0,0064	0,00640	0,31	0,0055	0,00550	0,27	0,0069	0,00690	0,33	0,0205	0,02050	4,4
27. „	0,0204	0,00680	0,32	0,0183	0,00610	0,28	0,0220	0,00733	0,34	0,0640	0,02133	4,4
2. März	0,0192	0,00640	0,34	0,0162	0,00540	0,28	0,0197	0,00657	0,34	0,0570	0,01900	3,6
3. „	0,0062	0,00620	0,30	0,0055	0,00550	0,27	0,0066	0,00660	0,32	0,0205	0,02050	4,2
6. „	0,0203	0,00677	0,31	0,0199	0,00663	0,31	0,0221	0,00737	0,34	0,0642	0,02140	4,1
10. „	0,0253	0,00632	0,31	0,0223	0,00557	0,28	0,0275	0,00687	0,34	0,0805	0,02012	4,0
16. „	0,0367	0,00612	0,31	0,0321	0,00535	0,27	0,0400	0,00667	0,34	0,1164	0,01960	3,6
19. „	0,0177	0,00590	0,30	0,0162	0,00540	0,28	0,0199	0,00663	0,34	0,0583	0,01943	3,4
25. „	0,0379	0,00632	0,31	0,0337	0,00562	0,28	0,0415	0,00694	0,34	0,1211	0,02018	4,5
	Mittel:		*0,314*			*0,276*			*0,335*			*4,06*
1. April	0,0491	0,00701	0,31	0,0443	0,00633	0,28	0,0544	0,00777	0,35	0,1563	0,02233	6,9
8. „	0,0570	0,00814	0,32	0,0530	0,00757	0,30	0,0641	0,00916	0,36	0,1757	0,02510	7,6
13. „	0,0412	0,00824	0,30	0,0388	0,00776	0,28	0,0564	0,01128	0,41	0,1383	0,02766	7,8
22. „	0,0752	0,00835	0,31	0,0726	0,00807	0,30	0,0874	0,00971	0,37	0,2407	0,02674	8,4
30. „	0,0723	0,00904	0,31	0,0698	0,00872	0,30	0,0862	0,01077	0,37	0,2290	0,02862	9,1
9. Mai	0,0767	0,00852	0,30	0,0716	0,00795	0,28	0,0934	0,01038	0,37	0,2509	0,02788	8,9
16. „	0,0569	0,00813	0,35	0,0568	0,00632	0,27	0,0802	0,00891	0,38	0,2089	0,02321	10,2
	Mittel:		*0,314*			*0,287*			*0,374*			*8,41*
5. Juni	0,2535	0,01267	0,34	0,2205	0,01102	0,29	0,3054	0,01522	0,41	0,7492	0,03746	14,3
19. „	0,1966	0,01404	0,34	0,1771	0,01264	0,31	0,2348	0,01677	0,41	0,5732	0,04094	14,5
3. Juli	0,1867	0,01334	0,34	0,1695	0,01211	0,31	0,2212	0,01580	0,40	0,5526	0,03941	14,3
10. Aug.	0,4506	0,01186	0,27	0,5298	0,01391	0,31	0,7063	0,01858	0,41	0,6887	0,04444	16,2
	Mittel:		*0,322*			*0,305*			*0,407*			*14,82*

Rest für Reihe VII: 1,056 Mol. H_2O.

Die Columnen *b* zeigen, dass die Beobachtungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, da die täglichen Wägungen, wenn überhaupt Differenzen, so doch nur solche von wenigen Zehntelmilligrammen ergaben. Wenn trotzdem hin und wieder Sprünge in den relativen Dampfspannungen aber unregelmässig zu verschiedenen Zeiten auftreten, so können diese nur durch fehlerhafte Wägungen der Wasserröhren veranlasst worden sein, denn durch die geringsten Erschütterungen

derselben beim Herausnehmen aus dem Exsiccator, dem Transport nach der Wage etc. zieht sich das Wasser an den inneren Gefässwänden in die Höhe, sodass dadurch seine Oberfläche vergrössert wird, und die nächste Wägung einen zu grossen Wasserverlust ergeben muss. Namentlich zeigt sich diese Fehlerquelle bei den weiteren Röhren, da bei den engsten infolge der bedeutenden Oberflächenspannung eine Bewegung des Niveaus fast nie oder höchst selten bemerkbar war. Daher zeigt Tabelle 5, dass bei den weiteren Röhren der beobachtete Gewichtsverlust des Wassers oft nicht unwesentlich von dem in Bezug auf die engste Röhre berechneten abweicht.

Tabelle 5.

Zeit der Wägung	Röhre I. Wasserverl. beob.	Röhre II. Wasserverlust beob.	Röhre II. Wasserverlust ber.	Röhre III. Wasserverlust beob.	Röhre III. Wasserverlust ber.
29. Jan.	0,0023 g	0,0102 g	0,0092 g	0,0218 g	0,0207 g
3. Febr.	0,0024	0,0105	0,0096	0,0222	0,0216
6. „	0,0020	0,0087	0,0080	0,0183	0,0180
7. „	0,0021	0,0088	0,0084	0,0183	0,0189
14. „	0,0022	0,0090	0,0088	0,0190	0,0198
3. März	0,0021	0,0096	0,0084	0,0205	0,0189
13. April	0,00284	0,01242	0,01136	0,02766	0,02556
9. Mai	0,00311	0,01335	0,01244	0,02788	0,02799
5. Juni	0,00407	0,01804	0,01628	0,03746	0,03663

Dieser Tabelle liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass nach älteren Versuchen Stefan's[1]) und nach solchen von Müller-Erzbach[2]) die aus Röhren verdunsteten Wassermengen direct proportional dem Querschnitt derselben sind. Neuere Versuche Stefan's[3]) ergaben, dass „die Verdampfungsmenge nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Flächeninhalte des Beckens, sondern dem Umfange desselben proportional ist.“

Die bedeutenden Abweichungen der letzten Beobachtungsdaten von den berechneten können ausserdem noch dadurch verursacht worden sein, dass infolge der langen Beobachtungszeit die Oberfläche des Wassers einige Millimeter gesunken

1) J. Stefan, Wien. Ber. **68.** 2. Abth. p. 385. 1873.

2) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23.** p. 609. 1884.

3) J. Stefan, Wien. Ber. **83.** 2. Abth. 5. Mai 1881. Wied. Ann. **17.** p. 556. 1882.

war und sich dadurch nicht unwesentlich vergrössert hatte. Aber auch die Oberfläche des Zinksulfats konnte im Laufe der Zeit nicht constant bleiben, da das Salz allmählich zusammensank. Und wenn auch die täglichen Gewichtsverluste nur geringe Abweichungen voneinander aufweisen, so sind dieselben doch auf den Quotienten aus der Gewichtsabnahme des Salzes durch die des Wassers, also auf die relativen Dampfspannungen, nicht unwesentlich von Einfluss. So beträgt z. B. bei Röhre I Tab. 2 der Gewichtsverlust (0,0007 g) vom 31. Januar nur 0,089 % mehr als der vom 30. Januar (0,0006 g), bezogen auf den Wassergehalt des Salzes (0,11302 g), die relativen Dampfspannungen (0,29 und 0,25) differiren dagegen um 16 %; für den 5. und 6. Februar sind die betreffenden Zahlen 0,088 %, resp. 20,834 %, und die relative Dampfspannung am 14. Februar ist sogar um 23,333 % kleiner als die vom 13. Februar, während die zugehörigen Gewichtsverluste wiederum nur um 0,088 % voneinander abweichen. Man sieht also, dass bei Anwendung so kleiner Quantitäten wie die, mit denen Hr. Müller-Erzbach gearbeitet hat (nämlich: 1,156 g grosse Krystalle, Wassergehalt: 0,508 g; 0,2875 g kleine Krystalle, Wassergehalt: 0,126 g)[1]), eine Gewichtsdifferenz von nur 0,0001 g eine sehr bedeutende Differenz in der relativen Dampfspannung zur Folge haben kann. Eine Anwendung grösserer Quantitäten ist aber wiederum nicht rathsam, da durch die übermässig lange Versuchsdauer andere störende Einflüsse, wie beispielsweise Vergrösserung der Oberflächen, Bildung verschieden grosser Kanälchen im Innern der Substanz, sich geltend machen können.

Die aus meinen Versuchen abgeleiteten relativen Dampfspannungen zeigen, dass die Krystalle grössere Werthe derselben liefern als pulverförmige Substanzen, wie eine Vergleichung der Reihen III^c, IV^c, VI^c, VII^c und IX^c einerseits mit II^c, V^c und VIII^c andererseits ergibt, und dass, namentlich bei Anwendung von Krystallen, die Dampfspannung mit dem Quantum der Substanz wächst, wie aus einer Vergleichung der Reihen I^c mit III^c, IV^c mit VI^c und VII^c mit IX^c ersichtlich ist. Es folgt dies ohne weiteres daraus, dass die freie

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. 26. p. 417. 1885.

Oberfläche von Krystallen eine grössere sein muss als die einer pulverförmigen, in einer gleichweiten Röhre befindlichen Aggregation, wie dies schon p. 8 angedeutet worden ist. Sämmtliche Einzelresultate, sowie insbesondere die in den Tabellen 2—4 verzeichneten Mittelwerthe rechtfertigen die Behauptung:

dass die Methode von Müller-Erzbach durchaus unsichere, und von jeweiligen Umständen abhängige Resultate liefert, sie also zur Bestimmung der relativen Dampfspannungen nicht zu verwerthen ist und in keiner Weise an die Stelle der barometrischen Methode gesetzt werden kann.

Wenn Hr. Müller-Erzbach ferner meint, dass die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze mit der Temperatur zunehme, so bin ich allerdings, zunächst gestützt auf meine Versuche, der Ansicht, dass dieselbe innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nahezu eine constante Grösse sei. Dafür sprechen auch die in Tabelle 6 wiedergegebenen, von Müller-Erzbach selbst bei einer 10—20° höheren Temperatur, aber unter sonst völlig gleichen Bedingungen gefundenen relativen Dampfspannungen.

Tabelle 6.

Relative Dampfspannung des Zinksulfats

nach Müller-Erzbach:

Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel D.	Temp.	Rel. D.
17,5°	0,41	22—24°	0,35	19,0°	0,22
16,5	0,33	24,0	0,29	23,0	0,30
16,0	0,35	22,0	0,24	22,0	0,30
16,5	0,33	21,0	0,18	23,0	0,19
19,0	0,32	18,5	0,37		
20,0	0,37	16,5	0,35		
22,0	0,36	16,5	0,35		
23,0	0,35	17,0	0,14		

nach Schulze:

Temp.	Rel. D.								
4,59°	0,26	0,27	0,36	0,29	0,26	0,34	0,33	0,27	0,36
3,45	0,27	0,29	0,38	0,28	0,26	0,34	0,32	0,28	0,33
4,06	0,23	0,25	0,36	0,28	0,27	0,32	0,31	0,28	0,33
8,41	0,27	0,25	0,34	0,29	0,29	0,36	0,31	0,29	0,37
14,05	0,26	0,29	0,34	0,31	0,30	0,40	0,32	0,30	0,41

Endlich sprechen dafür die aus den directen Beobachtungen des Hrn. G. Wiedemann[1]) berechneten relativen Dampfspannungen, wie sie in Tabelle 7 verzeichnet sind.

Tabelle 7.

Relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze, berechnet nach den Versuchen von G. Wiedemann.

Schwefelsaure Magnesia.

I. Reihe.		II. Reihe.	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
24,3°	0,791	11,6°	0,941
35,0	0,851	22,2	0,804
40,2	0,834	30,0	0,888
45,4	0,835	40,0	0,859
51,9	0,819	50,0	0,824
61,2	0,821	60,0	0,823
61,8	0,819	70,4	0,802
70,2	0,804	80,0	0,778

Schwefelsaures Zinkoxyd.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel.D.	Temp.	Rel. D.
16,5°	0,521	60,0°	0,765	11,6°	0,569
22,0	0,639	66,0	0,744	20,2	0,574
30,0	0,641	70,0	0,732	30,0	0,644
34,5	0,700	78,8	0,765	40,0	0,794
40,0	0,805	85,5	0,830	50,0	0,808
45,0	0,805	88,0	0,877	60,0	0,782
50,0	0,787				

Schwefelsaures Cobaltoxydul.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
22,1°	0,803	64,9°	0,891	13,6°	0,845
25,1	0,729	70,0	0,888	20,0	0,770
30,2	0,774	75,0	0,875	26,2	0,759
35,0	0,828	80,0	0,864	35,0	0,851
40,0	0,863	85,0	0,871	45,0	0,910
45,0	0,872	90,0	0,852	55,0	0,904
50,0	0,853			65,0	0,900
55,0	0,902			75,0	0,883
60,0	0,896			83,0	0,868

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelb. p. 474. 1874.

Schwefelsaures Nickeloxydul.

I. Reihe.				II. Reihe.	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
20,2°	0,937	65,0°	0,876	13,6°	0,965
25,0	0,818	70,0	0,876	20,0	0,873
30,0	0,835	75,0	0,865	26,2	0,905
35,0	0,871	80,1	0,862	35,0	0,919
40,0	0,854	85,2	0,844	45,0	0,892
45,2	0,833	90,0	0,831	55,0	0,899
50,0	0,885			65,0	0,888
56,0	0,878			75,0	0,872
60,0	0,878			83,0	0,856

Schwefelsaures Eisenoxydul.

I. Reihe				II. Reihe	
Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.	Temp.	Rel. D.
21,0°	0,719	80,0°	0,908	20,0°	0,626
25,5	0,695	85,0	0,918	25,0	0,563
29,9	0,675	90,0	0,910	30,0	0,644
36,3	0,708	93,5	0,914	35,3	0,675
40,4	0,733			40,2	0,722
45,0	0,772			45,2	0,789
50,0	0,813			50,2	0,778
56,3	0,873			55,2	0,873
59,9	0,869			60,0	0,882
65,0	0,874			65,0	0,861
70,0	0,880			70,2	0,946
75,0	0,911			75,1	0,915

Da die relativen Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze, auch wenn sie von der Temperatur abhängig sein sollten, für dieselben Temperaturen dieselben bleiben müssen, gleichviel nach welcher Methode sie erhalten worden sind, so sprechen die Wiedemann'schen Resultate aufs entschiedenste gegen die Anwendbarkeit der Methode von Müller-Erzbach, insofern sie zeigen, dass das Verhalten wasserhaltiger Salze allein unter dem Einflusse der Temperatur ein ganz anderes ist, als wenn dieselben zugleich auch der Einwirkung hygroskopischer Mittel ausgesetzt sind.

Ist aber die relative Dampfspannung wasserhaltiger Salze, wie ich vermuthe, eine constante Grösse, so dürfte die Kenntniss derselben insofern von Wichtigkeit sein, als man mit ihrer Hülfe die absolute Dampfspannung der betreffenden Salze aus der des Wassers berechnen kann, wenn für eine bestimmte Temperatur die relative Dampfspannung nach der barometrischen Methode gefunden worden ist.

Hr. Müller-Erzbach zieht aus seinen Werthen, die er für die relativen Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze gefunden hat, einen Schluss auf die Constitution derselben und gibt z. B. dem Zinkvitriol die Formel:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{H_2O} + 5H_2O.$$

Hiernach wäre ein Molecül H_2O, wohl das sogenannte Constitutionswasser, welches erst über 200° ausgetrieben wird, am festesten mit dem wasserfreien Zinksulfat verbunden. Etwas weniger fest ist ein zweites H_2O, das unter dem horizontalen Strich stehende; am wenigsten fest, aber unter sich gleich stark gebunden werden die letzten fünf, hinter dem verticalen Strich stehenden Molecüle.

So findet er nacheinander bei Vergleichung der übrigens in ungleichen Zeiten aus dem Salz und dem Wasser fortgegangenen Wassermengen die im Mittel für diese Zeiten geltenden relativen Dampfspannungen in einer ersten Reihe:

$$\overbrace{0{,}41—0{,}33—0{,}35—0{,}33—0{,}30—0{,}32—0{,}37—0{,}36—0{,}35—0{,}35—0{,}29}^{\text{Wasserverlust: 5,073 Mol.}};$$

ferner:

$$\overbrace{0{,}24—0{,}18—0{,}02.}^{\text{Wasserverlust: 0,8405 Mol.}}$$

Da hiernach der Wasserverlust des Salzes etwa 5 Molecüle beträgt, wenn die relative Dampfspannung auf 0,29 gesunken ist, und von da ab die letztere schneller abfällt, als vorher, so glaubt Hr. Müller-Erzbach schliessen zu können, dass das sechste Wassermolecül fester an das wasserfreie Salz gebunden sei als die ersten fünf.

In einer zweiten Reihe findet derselbe einen Abfall der relativen Dampfspannung nach dem Fortgang von 2 Molecülen H_2O, sodann nach Abspaltung von drei weiteren Molecülen, worauf der Rest unter bedeutend verminderter Dampfspannung entweicht. Die relativen Dampfspannungen für diese drei Perioden sind durch die Zahlen:

$$\overbrace{0{,}37—0{,}35}^{\text{2 Mol.}}—0{,}35; \quad \overbrace{0{,}14—0{,}22—0{,}30—0{,}30—0{,}19}^{\text{3 Mol.}}; \quad \text{Rest } 0{,}06$$

gegeben. Wir wollen hier nur auf die Unregelmässigkeiten in

der zweiten Periode aufmerksam machen. Will man die letzten Resultate, auf die Hr. Müller-Erzbach selbst mehr Gewicht legt, als auf die ersteren, von denen er sagt, sie seien „wegen der Ungleichheit der Vergleichsröhre mit unverbundenem Wasser weniger genau," gelten lassen, so könnte man doch wohl dem Zinkvitriol keine andere Constitutionsformel ertheilen als:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{H_2O} + 3H_2O + 2H_2O.$$

Hiernach wären die fünf ersten Molecüle H_2O doch nicht gleich stark gebunden, wie Hr. Müller-Erzbach vorher behauptet hat. Uebrigens stimmen meine Resultate auch hier in keiner Weise mit denen des Hrn. Müller-Erzbach überein. Vielmehr ist der Wasserverlust des Salzes innerhalb gleicher Zeiten sehr nahe gleich, bis er im ganzen fast sechs Molecüle beträgt. Die relativen Dampfspannungen bleiben ebenfalls bis dahin nahe constant.

Etwaige Sprünge und Unregelmässigkeiten sind den schon oben erwähnten Fehlerquellen zuzuschreiben, nämlich der ungleichen Benetzung der Wände der mit Wasser gefüllten Röhren, sowie den Erschütterungen des Salzes, wodurch die Wasser abdunstende Oberfläche desselben geändert wird.

Eine einfache Ueberlegung zeigt von vornherein, dass der Verlauf des Verwitterungsprocesses kein anderer sein kann, als wie er von mir gefunden und in den Tabellen 2—4 dargestellt ist. Angenommen, es seien fünf Molecüle Wasser weniger fest gebunden als das sechste und dieses wieder schwächer als das siebente, und diese schwächere Bindung gebe sich durch eine grössere Dampfspannung, resp. schnellere Verwitterung zu erkennen, so müssten sich die sieben Molecüle Wasser des Zinkvitriols von vornherein in drei Gruppen — 5 Mol., 1 Mol. und 1 Mol. — theilen, von denen die letzteren beiden nicht eher zur Verdunstung gelangen, als bis die erstere auch von den untersten Partien des Salzes aus vollständig entwichen ist, sodass sich also zunächst ein zweifach gewässertes Zinksulfat bildet, das nunmehr in ein einfach gewässertes übergeht, was aber nicht denkbar ist. Hingegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die obersten Par-

tien des Salzes erst vollständig verwittern, noch ehe die unteren irgend welchen Wasserverlust erlitten haben, was man auch daraus ersehen kann, dass die unteren Krystalle noch vollständig durchsichtig sind oder ihr ursprüngliches Aussehen haben, während die obersten Schichten bereits vollständig oder wenigstens ziemlich stark verwittert sind. Allmählich schreitet die Verwitterung nach der Tiefe vor, und zwar rückt das Wasser der unteren Schichten in dem Maasse nach oben, als die oberen Schichten nicht mehr im Stande sind, diejenige Wassermenge zu liefern, die unter den gegebenen Bedingungen zur Verdunstung gelangen kann. Hieraus erklärt sich die in gleichen Zeiten beobachtete gleiche Gewichtsabnahme und der Abfall der Dampfspannung kurz vor Beendigung des Verwitterungsprocesses.

Dass nicht volle sechs Molecüle Wasser entweichen, hat einfach darin seinen Grund, dass das entwässerte oder wenigstens zum grossen Theil entwässerte Zinksulfat ebenfalls hygroskopisch ist, und deshalb die Verwitterung dann zum Stillstand kommen muss, wenn dasselbe der concentrirten Schwefelsäure in Bezug auf die Affinität zum Wasser das Gleichgewicht hält.

Nach alledem kann ich dem Zinkvitriol keine andere Constitutionsformel ertheilen als:

$$\frac{ZnSO_4 + H_2O}{6\,H_2O}.$$

Hr. Müller-Erzbach nimmt nun Bezug auf die Versuche von Mitscherlich[1]) und Marignac[2]) einerseits und die von Schindler[3]) und Kühn[4]) andererseits und ergreift für letztere Partei; jedenfalls weil seiner Meinung nach deren Resultate am besten mit den seinigen übereinzustimmen scheinen, insofern sie glauben, ein zweifach gewässertes Zinksulfat gefunden zu haben. Hinsichtlich der gegentheiligen Versuche sagt er[5]): „Eine Veränderung der Dissociation hinter dem sechsten Molecül des Krystallwassers, wie es der von Mitscherlich und Marignac

1) Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie **2.** 2. Abth. p. 145. 1843.
2) Marignac, Ann. des Mines (5) **12.** p. 50. 1857.
3) Schindler, Magazin der Pharm. **31.** p. 181. 1829 od. 1830.
4) Kühn, Schweigg. Journ. **60.** p. 337. 1830.
5) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26.** p. 418. 1885.

über 30° ausgeschiedenen Verbindung $ZnSO_4 + 6H_2O$ entsprechen würde, findet entschieden nicht statt.“ Wenn aber seine Versuche ergeben, dass das letzte Molecül H_2O bei gewöhnlicher Temperatur nicht entweicht, so sollte ich doch wohl meinen, dass „eine Veränderung der Dissociation hinter dem sechsten Molecül des Krystallwassers“ unzweifelhaft ausgesprochen ist. Freilich nimmt er eine Zusammengehörigkeit dieser sechs Molecüle nicht an, vielmehr gruppiren sich dieselben nach seiner ersten Versuchsreihe (p. 22) in 5 und 1, nach der zweiten (p. 22) in 2, 3 und 1 Mol. Meine Beobachtungen hingegen zeigen aufs unzweideutigste, dass, wie E. Mitscherlich zuerst nachgewiesen, in der That ein sechsfach gewässertes Zinksulfat existirt, dass also die bei gewöhnlicher Temperatur in vollkommen trockener Luft entweichenden sechs Molecüle Krystallwasser einen Complex bilden. Später hat Loewel[1]) die Existenz des Salzes $ZnSO_4 + 6H_2O$ durch Versuche nachgewiesen. Auch ist es mir, ebenso wie Marignac[2]) vielfach gelungen, nach der Methode Loewel's dieses Salz darzustellen. Dieses durch die unmittelbare Beobachtung nachgewiesene, durch seine vom gewöhnlichen Zinkvitriol abweichende Krystallform wohlcharakterisirte Hydrat findet sich in der Formel von Müller-Erzbach nicht vor.

Was hingegen die Versuche von Schindler anbelangt, so kann ich über dieselben nicht urtheilen, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich gewesen. — Kühn kocht Lösungen von Zinkvitriol, wobei sich ein weisses, sandiges Pulver ausscheidet; er filtrirt bei hoher Temperatur, analysirt und erhält Salze von verschiedenem Wassergehalt, der aber niemals vollen Molecülen entspricht. Dass diese Salze nicht rein sein können, ist aus der Versuchsform von vornherein ersichtlich. Bei vorschriftsmässiger Wiederholung der Kühn'schen Versuche erhielt ich Salze von ca. $^1/_2$—3 Molecülen Wassergehalt, aber niemals ein gut charakterisirtes Hydrat, welche Erfahrung übrigens auch Hr. Müller-Erzbach gemacht hat. Die verschiedenen, von Kühn erhaltenen Hydrate mit 1, 2 und 5 Molecülen Wasser dürften also nur Mischungen des einfach

1) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **43.** p. 405. 1855.
2) Marignac, Ann. des Mines (5) **12.** p. 50. 1857.

gewässerten Salzes mit wasserhaltigerem sein. Eigenthümlicher Weise sagt Kühn[1]): „Offenbar ist hier eine Lücke, und das Hydrat mit 3 Wasser muss sich auf irgend eine Weise noch ergeben, wenn man nach Analogie mit anderen ähnlichen Reihen schliessen darf.“ Es ist mir unverständlich, warum Kühn nicht auch zwischen dem fünffach und siebenfach gewässerten Salz eine Lücke findet. Nachdem aber Mitscherlich das sechsfach gewässerte Salz dargestellt hat, und Müller-Erzbach das dreifach gewässerte gefunden haben will[2]), würden folgende Hydrate des Zinksulfats vorhanden sein:

$ZnSO_4 + H_2O$, $ZnSO_4 + 2H_2O$, $ZnSO_4 + 3H_2O$, $ZnSO_4 + 5H_2O$, $ZnSO_4 + 6H_2O$ und $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Existirten alle diese erwähnten Salze wirklich, so würde doch bei Fortgang jedes einzelnen Wassermolecüls sich ein Sprung in der relativen Dampfspannung bemerkbar machen. Indes, wie schon gesagt, habe ich einen solchen Sprung überhaupt erst nach dem Fortgang von sechs Molecülen Wasser aus $ZnSO_4 + 7H_2O$ beobachten können.

Hieran knüpfe ich noch die Mittheilung, dass der Zinkvitriol ein Löslichkeitsmaximum besitzt, welches zwischen 50 und 60° liegt. Um eine concentrirte Lösung dieses Salzes darzustellen, setzte ich von demselben so lange kochendem Wasser zu, bis eine Auflösung nicht mehr erfolgte, und die Flüssigkeit durch feinkörniges Salz ganz milchig wurde. Als ich die Flüssigkeit in einem Glase abkühlen liess, klärte sich dieselbe ohne Bildung eines Niederschlages von unten auf, und schliesslich trat eine vollständige Lösung ein. Bei darauf folgendem Erhitzen trübte sich die Flüssigkeit wieder und klärte sich beim Abkühlen, und zwar ging die Klärung in allen Fällen von unten aus. Zuweilen entstand unmittelbar nach dem Kochen ein Niederschlag, der sich, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, durch Umrühren mit einem Glasstabe vollkommen löste. Es unterliegt wohl

1) Kühn, Schweigg. Journ. **60.** p. 336. 1830.
2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26.** p. 417 (2. Versuchsreihe). 1885.

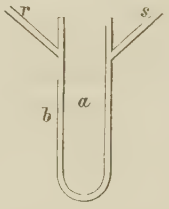
keinem Zweifel, dass das Löslichkeitsmaximum des Zinkvitriols ähnlich wie das des Glaubersalzes darin begründet ist, dass sich bei höherer Temperatur ein Salz mit weniger Wassergehalt und geringerer Löslichkeit als die des siebenfach gewässerten bildet.

Versuche mit schwefelsaurem Magnesium.

Da die Verwitterung des Zinksulfalts so langsam vor sich ging, wurde es mir nicht möglich, ähnliche Versuche mit anderen Salzen anzustellen, aber ich glaube, nicht zu kühn zu sein, wenn ich behaupte, dass man durch Beobachtung der Verwitterungsgeschwindigkeit wasserhaltiger Salze nicht zu denjenigen Constitutionsformeln geführt wird, welche Herr Müller-Erzbach für die von ihm untersuchten Salze aufstellt.

Ich habe mich jedoch anderweit mit dem Bittersalz beschäftigt und erlaube mir, meine diesbezüglichen Beobachtungen im Nachfolgenden mitzutheilen.

Um die von Herrn E. Wiedemann aufgefundene Modification in solchen Quantitäten darzustellen, die wenigstens eine genaue Dichtebestimmung gestatteten, liess ich mir vom hiesigen Glasbläser Goetze ein Gefäss von beistehender Form anfertigen. — *a* ist ein etwas weites Reagensglas, welches der Mantel *b* umgibt, dessen Rand mit dem des Reagensglases verschmolzen ist. Derselbe wurde mit Wasser gefüllt, und gestatteten die Röhren *r* und *s* den beim Erwärmen sich bildenden Wasserdämpfen den Austritt. In das Gefäss *a* wurde eine den Versuchsbedingungen entsprechend concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat gebracht, das Ganze in ein Wasserbad gesenkt und die Krystallisation bei Temperaturen zwischen 50 und 60, 60 und 70, 70 und 80, 80 und 90, 90 und 100° bewerkstelligt.



Zur Constanterhaltung der Temperatur des Wasserbades diente der von mir construirte, bereits früher beschriebene Thermoregulator.[1])

1) R. Schulze, Chem. Centralbl. 1885. p. 865 Beibl. **10.** p. 306. 1886.

Hatte sich eine genügende Menge Salz ausgeschieden, so wurde in die Röhre a ein Platindrahtnetz bis in die Nähe der Krystalle geschoben, das Gefäss aus dem Wasserbade entfernt und umgekehrt, nachdem man die Röhren r und s durch mit Glasstöpseln verschene Kautschukschläuche verschlossen hatte. Das im Mantel b befindliche Wasser bewirkte nun, dass die Krystalle bei nahezu derselben Temperatur abtropfen konnten, bei welcher sie entstanden waren. Wie vorauszusehen, waren die Krystalle so klein, dass krystallographische Bestimmungen nicht vorgenommen werden konnten, und man sich mit der Bestimmung des Krystallwassergehaltes und des specifischen Gewichtes begnügen musste. Zu diesem Zwecke wurden sie so schnell als möglich durch dünnes Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit, mit absolutem Alkohol und Aether abgespült und so in kurzer Zeit vollständig getrocknet.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes diente das Wiedemann'sche Pyknometer in der von mir abgeänderten Form[1]), und zwar geschah die Berechnung nach der Formel:

$$s = \frac{p - P}{[\Pi + (p - P)] - \pi} \cdot \alpha$$

In derselben bedeuten:

P das Gewicht des leeren Pyknometers,

Π das Gewicht des Pyknometers mit der angewendeten Flüssigkeit,

p das Gewicht des Pyknometers mit der zu untersuchenden Substanz,

π das Gewicht des Pyknometers mit Substanz und Flüssigkeit,

α das specifische Gewicht der zur Anwendung gelangenden Flüssigkeit. (Dieselbe war bei meinen Versuchen Terpentinöl, dessen specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 0,8677 betrug.)

s ist das specifische Gewicht der untersuchten Substanz.

Das specifische Gewicht der bei Temperaturen zwischen 70 und 100° erhaltenen Salze betrug im Mittel 1,8981, während das Mitcherlich'sche Salz ein specifisches Gewicht von

1) R. Schulze, Wied. Ann. 28. p. 144. 1886.

1,6151 zeigte. Es existirt also in der That die von Hrn. E. Wiedemann aufgefundene Modification des Magnesiumsulfats, doch ist ihre Bildung aus Lösungen nicht an einen bestimmten Temperaturgrad, sondern nur an ein Temperaturintervall gebunden, dessen untere Grenze 70° nicht überschreiten dürfte, wie auch die nachfolgend mitgetheilten Abkühlungsversuche klarlegen werden. Dieses Resultat steht mit der Wiedemann'schen Beobachtung keinerlei im Widerspruch und ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass infolge des Ueberschmelzungsprocesses die Krystallbildung aufgehalten wird und anderenfalls bei Bildung einer Modification im festen Aggregatzustande Cohäsionskräfte zu überwinden sind. So wird man das sechsfach gewässerte Magnesiumsulfat nach der Mitscherlich'schen Methode erst bei einer Temperatur von 50—55° erhalten[1]), während sich dasselbe nach Loewel's Methode bei Temperaturen bis zu 25° herabgehend bildet.

Die von Hrn. E. Wiedemann nachgewiesene Unregelmässigkeit in der Volumenänderung der Bittersalzkrystalle bei der Erwärmung legte die Vermuthung nahe, dass sich bei der Abkühlung concentrirter Lösungen von Magnesiumsulfat ähnliche Phänomene zeigen würden. Die daraufhin angestellten Versuche widersprachen den Erwartungen keineswegs.

Lösungen, die bei 70° und darüber gesättigt waren, brachte man nach einander in ein etwas weites Reagensglas das mit einem Deckel verschlossen wurde, durch dessen Durchbohrung ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer in das Reagensglas eingeführt werden konnte. Das Ganze befand sich in einem weiten, ebenfalls mit einem Deckel verschlossenen Becherglase, um Luftströmungen möglichst zu vermeiden.

Nachdem die Lösung bis über ihre Sättigungstemperatur erhitzt worden war, überliess man sie der freiwilligen Abkühlung und beobachtete dabei Folgendes:

1) Die Analyse dieses vielfach von mir dargestellten Salzes ergab stets 7 Mol. Wasser, sodass jedenfalls nicht eine Wasserabspaltung, sondern nur eine Umlagerung der Molecüle stattfindet, das siebenfach gewässerte Salz sich also in einfach und sechsfach gewässertes spaltet.

Die Temperatur, welche von 30 zu 30 Secunden notirt wurde, sank anfangs ziemlich schnell, näherte sich aber dabei einem Minimum der Abnahme, welches bei der ersten Ausscheidung von Krystallen erreicht war. Nach der Bildung eines Krystallhäutchens nämlich, welche sehr bald stattfand, zeigten sich im oberen Theile der Flüssigkeit äusserst kleine durchsichtige, flächenförmige Krystalle, die sich bald als Körperchen mit rhombischen Flächen erkennen liessen und auffallende Aehnlichkeit mit Rhomboëdern hatten. Sonderbarer Weise ging die Bildung derselben immer nur von einer bestimmten Region aus, sodass sie wie in einer genau abgegrenzten Zone herniederströmten. Während dieser Krystallbildung fand keine Abkühlung, sondern eine Wärmeentwicklung statt, die sich zuweilen als ein längeres Constantbleiben der Temperatur äusserte. Bald darauf zeigten sich an der entgegengesetzten Seite kleine Nadeln, die anfangs ebenfalls nur in einer bestimmten Zone auftraten, sich aber bald in der ganzen Flüssigkeit entwickelten und schliesslich zu Krystallbüscheln gruppirten. Während dessen nahm die Temperatur wieder langsam, aber im ganzen regelmässig ab, bis bei ca. 50° — zuweilen etwas früher oder später — eine massenhafte Ausscheidung kleiner, nadelförmiger Krystalle, begleitet von einer bedeutenden Wärmeentwicklung, stattfand.

Mitunter trat insofern eine Aenderung dieses allgemeinen Verlaufes der Erscheinung ein, als sich gleichzeitig mit dem Erscheinen der kleinen rhomboëderähnlichen Krystalle am Boden des Gefässes ein Büschel prismatischer Krystalle von ca. 2 cm Länge zeigte, ohne dass der oben angegebene Gang gestört worden wäre, und wuchsen die Prismen ganz allmählich und erst dann merklich, wenn eine Ausscheidung kleinerer Krystalle nicht mehr bemerkbar war. Zuweilen auch bildeten sich, aber selten, am Boden des Gefässes und zugleich am Krystallhäutchen ziemlich dicke Prismen, die eine Länge bis zu 5 cm erreichten, während der mittlere Theil der Flüssigkeit völlig frei von Krystallen blieb. In diesem Falle sank die Temperatur der Lösung fortwährend, bis bei etwa 50° eine Ausscheidung zahlreicher kleiner Nadeln unter bedeutender Wärmeentwicklung eintrat.

Je concentrirter die Lösung war, desto früher trat die Bildung der rhomboëderähnlichen Krystalle und die damit verbundene Wärmeentwicklung ein, was offenbar mit dem Ueberschmelzungsphänomen im Zusammenhange steht.

Behufs genauerer Kenntniss der letztgenannten Krystalle wurde in die Nähe des Bodens des Reagensglases, etwa 2 cm von demselben entfernt, ein Körbchen aus Platindrahtnetz gebracht, in welchem sich dieselben ansammelten. War die Bildung derselben als zum grössten Theile beendet anzusehen, so wurde das Körbchen behutsam herausgezogen, um Erschütterungen der Lösung zu vermeiden. Leider waren die Krystalle sehr klein und wurden auch sehr bald undurchsichtig, sodass krystallographische Bestimmungen absolut unmöglich waren und nur ihre Dichte bestimmt werden konnte. Dieselbe zeigte sich gleich der des bei Temperaturen zwischen 70 und 100° nach oben beschriebener Methode erhaltenen Salzes.

Da sonach die Wiedemann'sche Modification des Magnesiumsulfats sich auch durch ihre Krystallform von der Mitscherlich'schen zu unterscheiden scheint — und ich vermuthe, dass sie zu demselben hinsichtlich der Form in einem ähnlichen Verhältniss steht wie Loewel's $7H_2Ob$ zu $7H_2Oa$ —, wurde versucht, mit Hilfe des Mikroskops wenigstens das Krystallsystem derselben zu bestimmen. Zu diesem Zwecke construirte ich mir einen heiz- und drehbaren Objecttisch, der an anderen Orten[1]) bereits beschrieben ist. Aber wahrscheinlich infolge der geringen zur Anwendung gelangten Quantität der Lösung oder auch wegen der durch luftdichten Abschluss der Lösung begünstigten Ueberschmelzung trat die Krystallbildung ziemlich spät ein, und konnte ich nur monokline Krystalle beobachten. Doch halte ich es nicht für unmöglich, auf diesem Wege eine genauere Kenntniss der Krystallform des Wiedemann'schen Magnesiumsulfats zu erhalten.

Anmerkung. Hr. Müller-Erzbach sagt in seiner Abhandlung[2]): „Auf dasselbe Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 6H_2O$ war E. Wiedemann aus der Volumenveränderung des Salzes

1) R. Schulze, Chem. Centralbl. 1885. p. 929.
2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. 26. p. 412. 1885.

bei 93° geführt worden, und auch Mitscherlich und Haidinger hatten es dargestellt.“ Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass bereits nach Hrn. E. Wiedemann das von ihm gefundene Salz sich durch eine grössere Dichte von dem jener beiden Forscher ganz wesentlich unterscheidet. Hr. E. Wiedemann sagt[1]): „Aus den obigen Analysen aber geht hervor, dass auch ein bei 93° krystallisirendes Salz existirt, das sechs Molecüle Wasser enthält. Die Volumenbestimmungen zeigen, dass diese beiden Salze eine wesentlich verschiedene Dichte besitzen. Es existiren daher zwei Modificationen des Salzes $MgSO_4 + 6H_2O$.“

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, den Hrn. Professoren G. und E. Wiedemann für die Unterstützung, welche sie mir bei meinen Arbeiten in der liebenswürdigsten Weise haben zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Physikal.-chem. Laborat. d. Univ. Leipzig, März 1887.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **17.** p. 572. 1882.

VITA.

Ich, Carl Richard Schulze, Sohn des Lehrers G. Schulze zu Groeden bei Elsterwerda, bin geboren am 16. April 1850 zu Dreska bei Elsterwerda. Den ersten Unterricht ertheilte mir mein Vater. Von Michaelis 1864 bis dahin 1870 besuchte ich Präparanden-Anstalt und Seminar zu Schloss Elsterwerda und fungirte nach abgelegter Abiturientenprüfung als Collaborator am selben Seminar bis ult. Juli 1871, zu welcher Zeit ich in gleicher Eigenschaft an das Schullehrer-Seminar zu Halberstadt versetzt wurde. Ostern 1874 wandte ich mich nach Leipzig und fand hier eine Anstellung als Lehrer an der III. Bürgerschule. Ostern 1876 erfolgte meine Versetzung an die hiesige I. Bürgerschule für Knaben, an welcher ich jetzt noch thätig bin.

Von Michaelis 1875 bis dahin 1879 studirte ich an hiesiger Universität Pädagogik und wandte mich in der letzten Zeit namentlich den exacten Naturwissenschaften zu.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten: Behrend, Biedermann, Braune, Bruhns, Carstanjen, Credner, Drobisch, Göhring, Hankel, Heinze, Hofmann, Marbach, v. Meyer, Strümpell, Trautmann, Voigt, Weddige, Wenck, E. Wiedemann, G. Wiedemann, Wolff, Wülcker, Wundt, Zarncke, Zirkel, Zöllner.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Leipzig, im März 1887.